

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002286790

WPI Acc No: 1979-85998B/197948

**Polypropylene membranes with porous surface - are used for filters,
microfilters, membrane supports and as oxygenation agents**

Patent Assignee: AKZO NV (ALKU)

Number of Countries: 017 Number of Patents: 024

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 877929	A	19791116				197948 B
GB 2026381	A	19800206				198006
DE 2833493	A	19800207				198007
NL 7905816	A	19800204				198009
DE 2833623	A	19800313				198012
NO 7902308	A	19800225				198012
SE 7906441	A	19800303				198012
DK 7903147	A	19800303				198013
JP 55022398	A	19800218				198013
FI 7902365	A	19800331				198017
BR 7904888	A	19800422				198019
FR 2432329	A	19800404				198020
ZA 7903771	A	19800529				198035
GB 2026381	B	19820818				198233
CA 1140308	A	19830201				198312
DE 2833493	C	19840705				198428
CH 644789	A	19840831				198438
AT 7905061	A	19841115				198450
AT 8303988	A	19850915				198544
US 4564488	A	19860114				198605
IT 1118157	B	19860224				198726
US 4744906	A	19880517				198822
DE 2833623	C	19880616				198824
NL 189969	B	19930416	NL 795816	A	19790727	199318

Priority Applications (No Type Date): DE 2833623 A 19780731; DE 2833493 A 19780731; DE 2833568 A 19780731

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
NL 189969	B		9	D01F-001/08	

Abstract (Basic): BE 877929 A

A synthetic-polymer membrane in the form of a flat sheet, or of a sheet extruded as a sheath or a hollow filament, contains 10-90 vol. % of interlinked pores and has a smooth surface with open pores. The ratio of open pores to the surface area is 10-90%.

The membranes can be used in the textile, general industrial and medical fields, esp. as filters, microfilters membrane supports etc. They can also be used as substrates or oxygenation agents. Existing membranes have closed-pore surfaces or are prepd. by complex extrusion procedures; many of the latter have relatively low permeability. The present method gives membranes of good permeability, high selectivity, and a smooth, open surface.

Title Terms: POLYPROPYLENE; MEMBRANE; POROUS; SURFACE; FILTER; MEMBRANE; SUPPORT; OXYGENATE; AGENT

Derwent Class: A17; A88; A94; J01

International Patent Class (Main): D01F-001/08

International Patent Class (Additional): B01D-013/04; B01D-035/00;

B29C-047/00; B29C-067/20; B29D-007/02; B29D-027/00; C08J-005/22;

C08J-009/26; C08J-009/28; C08L-023/12; D01D-005/24

THIS PAGE BLANK (USPTO)

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-H04; A12-W11A; J01-F02B

Manual Codes (EPI/S-X): AA12-V03J01-C03J01-H

Plasdoc Codes (KS): 0034 0231 0248 2319 2444 2473 2475 2513 2522 2530 2539
2562 2646 2653 2661 2680 2703 2733 2768

Polymer Fragment Codes (PF):

001 011 04- 041 046 050 273 30& 342 398 403 405 415 435 437 448 481 485
491 493 502 512 514 540 575 581 595 597 602 623 624 643 645 664 666
688 721 725

?

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

D 01 D 5/24

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



A 36 843 843

DE 28 33 493 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 33 493

21

Aktenzeichen:

P 28 33 493.2-26

22

Anmeldetag:

31. 7. 78

43

Offenlegungstag:

7. 2. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Hohlfäden

71

Anmelder:

Akzo GmbH, 5600 Wuppertal

72

Erfinder:

Gerlach, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 8751 Obernau; Kessler, Erich, 6128 Höchst

56

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

Nichts ermittelt

DE 28 33 493 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von porösen Hohlfäden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein homogenes Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei die eine Komponente ein schmelzbares Polymer und die andere Komponente ein gegenüber dem Polymeren inerte Flüssigkeit ist und beide Komponenten ein binäres System bilden, das im flüssigen Aggregatzustand einen Bereich völliger Mischbarkeit und einen Bereich mit Mischungslücke aufweist, bei einer Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur in ein Bad extrudiert, das die inerte Flüssigkeit des extrudierten Komponentengemisches enthält und eine Temperatur unter der Entmischungstemperatur besitzt, und die gebildete Hohlfadenstruktur verfestigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die gebildete Hohlfadenstruktur nach der Verfestigung mit einem Lösungsmittel auswäscht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Auswaschen Aceton verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen Austrittsfläche des Extrusionswerkzeuges und der Oberfläche des Bades einen Luftspalt einhält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Luftspalt geheizt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das homogene Gemisch unmittelbar in das Bad extrudiert.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Bades mindestens 100°C unterhalb der Entmischungstemperatur des verwendeten binären Gemisches liegt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das homogene Gemisch zunächst in ein dem Bad vorgeschaltetes, mit der Badflüssigkeit gefülltes Spinnrohr extrudiert.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Polypropylen verwendet.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Flüssigkeit NN-Bis-(2-hydroxy-äthyl)-hexadecylamin verwendet.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein temperaturgestuftes Bad verwendet.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein homogenes Gemisch aus 10 bis 90 Gewichtsprozent Polymer und 90 bis 10 Gewichtsprozent inerter Flüssigkeit verwendet.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten vor dem Extrudieren kontinuierlich mischt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Mischen einen Stiftmischer verwendet.

15. Hohlfäden aus synthetischen Polymeren, gekennzeichnet durch 10 bis 90 Volumenprozent miteinander in Verbindung stehender Poren und eine ebene, offene Poren aufweisende Oberfläche, wobei der Anteil der Öffnungen in der Fläche 10 bis 90 % beträgt.
16. Hohlfäden nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch eine scheinbare Dichte von 10 bis 90 % der wahren Dichte des verwendeten Polymers.
17. Hohlfäden nach den Ansprüchen 15 und 16, gekennzeichnet durch einen Permeabilitätskoeffizienten von mindestens $10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$.
18. Verwendung der Hohlfäden nach den Ansprüchen 1 bis 17 als Filter.
19. Verwendung der Hohlfäden nach den Ansprüchen 1 bis 18 als Filter für die Mikrofiltration.
20. Verwendung der Hohlfäden nach den Ansprüchen 1 bis 17 als Membranträger.
21. Verwendung der Hohlfäden nach den Ansprüchen 1 bis 17 als Trägersubstrat.
22. Verwendung der Hohlfäden nach den Ansprüchen 1 bis 17 als Oxygenatoren.

H o h l f ä d e n

A k z o GmbH

Wuppertal

. . .

Die Erfindung betrifft poröse Hohlfäden, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung, insbesondere als Filter oder Membranträger für Trennungszwecke.

Hohlfäden sind bereits seit langem bekannt. Dem Fachmann stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung, um aus den unterschiedlichsten Polymeren Hohlfäden herzustellen. Hohlfäden können bei der Herstellung von textilen Produkten verwendet werden; sie finden aber auch Einsatz bei der Filtration, Ultrafiltration, Mikrofiltration, Dialyse, umgekehrten Osmose usw.

Werden Hohlfaser in Trennvorrichtungen eingesetzt, so kommt es entscheidend auf die Durchlässigkeit und die Selektivität der Hohlfasern an, denn die als Filter bzw. Membran fungierenden Hohlfäden sollen einerseits bestimmte Stoffe zurückhalten,

andererseits andere Stoffe z.B. das Lösungsmittel einer Lösung möglichst schnell durchlassen.

Ein Verfahren zur Herstellung von durchlässigkeitsselektiven Hohlfasern wird beispielsweise in der DE-AS 14 94 579 beschrieben, bei dem ein inniges Gemisch eines thermoplastischen Polymeren mit einem Weichmacher schmelzversponnen wird und anschließend aus den erhaltenen Hohlfasern der Weichmacher extrahiert wird. Dabei ist es u.a. erforderlich, daß der Weichmacher aus der gesponnenen Hohlfaser leicht und im wesentlichen vollständig entfernbar ist. Häufig ist dazu jedoch eine verhältnismäßig lange Behandlung des Fadens beim Extrahieren erforderlich; auch ist es nicht immer möglich, den Weichmacher vollständig zu entfernen. Darüber hinaus weisen die nach diesem Verfahren hergestellten Hohlfasern eine verhältnismäßig niedrige Durchlässigkeit auf. Schließlich ist es nicht möglich, die Anteile an Weichmacher und Polymer innerhalb weiter Bereiche zu variieren; bei hohem Anteil an Weichmacher findet keine Fadenbildung mehr statt, bei zu niedrigem Weichmachergehalt wird eine zu geringe Durchlässigkeit erzielt. Ferner besteht die Gefahr, daß sich beim Mischen der Weichmacher nicht genügend im thermoplastischen Polymer verteilt, so daß sich Agglomerationen bilden, die beim Auswaschen zu Löchern oder übergroßen Poren führen, welche die Verwendbarkeit der Hohlfasern für viele Zwecke ausschließen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Hohlfäden wird in der DE-AS 23 46 011 beschrieben, bei dem eine Lösung eines Copolymerisats aus Acrylnitril in eine wäßrige Lösung von Mineralsalzen gesponnen wird. Dabei ist es erforderlich, daß zur Koagulation im Innern auch Koagulierflüssigkeit ins Innere eingespritzt wird. Das dort beschriebene Verfahren ist verhältnismäßig kompliziert; darüber hinaus ist es schwierig, Hohlfäden mit konstanten Eigenschaften zu erhalten.

In der US-PS 3 674 628 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem zunächst eine Lösung eines faserbildenden Polymers versponnen wird, sodann die äußere und gegebenenfalls auch die innere Zone einer Gelbildung unterzogen wird und sodann oder gleichzeitig beide Zonen koaguliert werden. Dabei entsteht eine Hohlfaser, die innen und außen eine hautförmige Struktur aufweist. Auch das Verfahren gemäß dieser US-Patentschrift ist verhältnismäßig kompliziert, und die Durchlässigkeit der erhaltenen Hohlfäden läßt zu wünschen übrig.

Obwohl bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Hohlfäden bekannt sind, besteht immer noch das Bedürfnis nach verbesserten Herstellungsweisen, insbesondere nach solchen, bei denen sich die zu extrudierende Spinnmasse einfach herstellen läßt und die ohne komplizierte Spinnbäder arbeiten. Es besteht ferner ein Bedürfnis nach verbesserten Hohlfäden, die porös sind und die sich u.a. durch eine gute Durchlässigkeit bei gleichzeitig hoher Selektivität auszeichnen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem Polymere auf einfache Weise in eine extrudierbare Spinnmasse umgeformt werden können und das gleichzeitig das Extrudieren und das Verfestigen des extrudierten Materials erlaubt, ohne daß mit komplizierten Spinn-techniken bzw. Spinnbädern gearbeitet werden muß. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das lediglich durch Variieren der Verfahrensparameter es ermöglicht, Fäden mit einstellbarer Porosität, Durchlässigkeit bzw. Permeabilität zu gewinnen. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, poröse Hohlfäden zur Verfügung zu stellen, die sich gegenüber den bekannten Fäden durch eine günstige offene Oberfläche auszeichnen, bei denen sowohl die äußere als auch die innere Wand des Hohlfadens eine mit offenen Poren versehene, aber trotzdem

ebene Struktur besitzt. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, Hohlfäden zur Verfügung zu stellen, die sich sowohl auf dem textilen, technischen als auch medizinischen Sektor z.B. bei Trennprozessen einsetzen lassen und sich insbesondere als Filter, Mikrofilter, Membranträger und als Trägersubstrat für bestimmte Substanzen eignen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Herstellen von porösen Hohlfäden gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein homogenes Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei die eine Komponente ein schmelzbares Polymer und die andere Komponente ein gegenüber dem Polymeren inerte Flüssigkeit ist und beide Komponentenein binäres System bilden, das im flüssigen Aggregatzustand einen Bereich völliger Mischbarkeit und einen Bereich mit Mischungslücke aufweist, bei einer Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur in ein Bad extrudiert, das die inerte Flüssigkeit des extrudierten Komponentengemisches enthält und eine Temperatur unter der Entmischungstemperatur besitzt, und die gebildete Hohlfadenstruktur verfestigt.

Die gebildete Hohlfaserstruktur kann nach der Verfestigung mit einem Lösungsmittel ausgewaschen werden, wobei insbesondere Aceton geeignet ist.

Es ist vorteilhaft, wenn man zwischen der Austrittsfläche des Extrusionswerkzeuges und der Oberfläche des Bades einen Luftspalt einhält. Dieser Luftspalt kann geheizt werden.

Es ist auch möglich, das homogene Gemisch unmittelbar in das Bad zu extrudieren.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein temperaturgestuftes Bad verwendet. Dabei kann

das Bad aus einem oder mehreren Teilen bestehen, die einen Temperaturgradienten aufweisen, derart, daß die Temperatur vom Anfang des Spinnbades bis zum Austrittsende kontinuierlich abnimmt.

Es ist auch möglich, zwei oder mehrere getrennte Bäder zu verwenden, die jeweils eine unterschiedliche Temperatur aufweisen.

Es hat sich als günstig erwiesen, wenn das Bad eine Temperatur besitzt, die mindestens 100°C tiefer ist als die Entmischungstemperatur der verwendeten binären Zusammensetzung. Das homogene Gemisch kann auch zunächst in ein dem Bad vorgeschaltetes, mit der Badflüssigkeit gefülltes Spinnrohr extrudiert werden.

Gemäß der Erfindung können homogene Gemische aus 10 bis 90 Gewichtsprozent Polymer und 90 bis 10 Gewichtsprozent inerte Flüssigkeit extrudiert werden.

Vorzugsweise wird als Polymer Polypropylen und als inerte Flüssigkeit NN-Bis-(2-hydroxyäthyl)-hexadecylamin verwendet.

Zweckmäßig werden die beiden Komponenten, nämlich das aufgeschmolzene Polymer und die inerte Flüssigkeit vorzugsweise vor dem Extrudieren kontinuierlich gemischt, wobei es günstig ist, wenn das Mischen erst unmittelbar vor dem Extrudieren stattfindet. Das Gemisch kann vor dem Extrudieren noch homogenisiert werden. Zum Mischen eignet sich insbesondere ein Stiftmischer.

Die Hohlfäden gemäß der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 90 Volumenprozent miteinander in Verbindung stehender Poren und eine ebene, offene Poren aufweisende Oberfläche aufweisen.

fläche besitzen, wobei der Anteil der offenen Poren in der Fläche von 10 bis zu 90 % beträgt. Die scheinbare Dichte der Hohlfäden liegt etwa zwischen 10 und 90 % der wahren Dichte des verwendeten Polymers; der Permeabilitätskoeffizient der Hohlfäden beträgt mindestens $10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$.

Die Hohlfäden können als Filter, insbesondere als Filter für die Mikrofiltration verwendet werden.

Die Hohlfäden können auch als Membranträger dienen, d.h., daß auf die Hohlfäden eine Schicht aufgebracht wird, die selbst als Membran wirkt.

Die Hohlfäden können auch als Trägersubstrat verwendet werden, d.h. die Hohlfäden können mit bestimmten Substanzen, die zu einem späteren Zeitpunkt abgegeben werden sollen, getränkt sein. Sie können auch als Oxygenatoren verwendet werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und für die Herstellung der Hohlfäden gemäß der Erfindung können an sich übliche, insbesondere faserbildende makromolekulare Substanzen, vor allem synthetische Polymere verwendet werden, die z.B. durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden, Voraussetzung ist, daß das Polymer schmelzbar ist, d.h. in den flüssigen Aggregatzustand ohne Zersetzung übergehen kann und mit einer ihm gegenüber inerten Flüssigkeit ein binäres System bildet, das im flüssigen Aggregatzustand einen Bereich völliger Mischbarkeit aufweist und ebenfalls noch im flüssigen Aggregatzustand einen Bereich mit Mischungslücke besitzt.

Derartige Systeme weisen für den flüssigen Zustand ein Phasendiagramm auf der Art, wie es beispielsweise in Textbook of Physical Chemistry von S. Glasstone, Macmillan and Co. Ltd.,

St. Martins's Street, London 1953 auf Seite 724 für das System Anilin Hexan wiedergegeben ist. In diesem Diagramm ist für die beiden Komponenten oberhalb der gekrümmten Kurve völlige Mischbarkeit gegeben. Unterhalb der Kurve liegen zwei flüssige Phasen miteinander im Gleichgewicht.

Es ist für die Ausführbarkeit der Erfindung nicht unbedingt erforderlich, daß im 2-Phasenbereich die beiden Komponenten noch jeweils eine beachtliche Löslichkeit gegenüber der anderen Komponenten aufweisen, wie das in dem oben erwähnten Diagramm der Fall ist. Vielfach genügt es, wenn im flüssigen 2-Phasengebiet eine Randlöslichkeit vorhanden ist. Wesentlich ist jedoch, daß die beiden Komponenten im flüssigen Zustand noch zwei flüssige Phasen nebeneinander bilden. Insoweit unterscheiden sich die Systeme, die erfindungsgemäß verwendet werden können, von solchen Systemen, bei dem das gelöste Polymer bei einer Erniedrigung der Temperatur direkt als fester Stoff ausfällt, ohne zunächst während der Abkühlung den flüssigen Aggregatzustand zu durchlaufen.

Im Rahmen der Erfindung können übliche schmelzbare Polymeren eingesetzt werden wie die durch Polymerisation erhaltenen Polymere, Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyacrylate, Polycaprolactam sowie entsprechende Copolymere u.a.m.; Polykondensationspolymere wie Polyäthylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyamid-6.6, Polyphenylenoxid und Polyadditionspolymere wie Polyurethane und Polyharnstoffe.

Als inerte Flüssigkeit eignen sich grundsätzlich im Rahmen der Erfindung alle diejenigen Flüssigkeiten, die mit dem Polymeren im flüssigen Zustand ein binäres System der oben erwähnten Art bilden. Inert gegenüber dem Polymeren bedeutet, daß die Flüssigkeit nicht bereits innerhalb eines kurzen Zeitraums einen beachtlichen Abbau des Polymeren bewirkt bzw. mit dem Polymeren selbst reagiert.

Wenn auch das weiter oben erwähnte Zustandsdiagramm des Systems Anilin/Hexan die Verhältnisse für ein binäres Gemisch wiedergibt, das an und für sich nur aus zwei im wesentlichen reinen, einheitlichen Substanzen besteht, so soll im Rahmen der Erfindung der Begriff binäres System nicht streng auf Gemische aus lediglich zwei reinen einheitlichen Substanzen angewendet werden. Der Durchschnittsfachmann weiß, daß eine Polymersubstanz aus einer Vielzahl von Molekülen unterschiedlichen Molekulargewichts zusammengesetzt ist, deshalb sind derartige Polymere mit einer entsprechenden Molekulargewichtsverteilung im Rahmen der Erfindung als eine Komponente anzusehen, das gleiche gilt auch für Mischpolymere. Unter bestimmten Umständen können sich sogar Polymergemische wie eine einheitliche Komponente verhalten, ein einphasiges Gemisch mit einem inerten Lösungsmittel bilden und sich unterhalb der kritischen Temperatur in zwei flüssige Phasen trennen. Vorzugsweise wird jedoch nur ein Polymer verwendet.

Auch die Flüssigkeit braucht nicht unbedingt völlig rein zu sein und eine vollständig einheitliche Substanz darzustellen. So schadet es häufig nicht, wenn auch kleinere Mengen an Verunreinigungen, eventuell auch Anteile an homologen Verbindungen, wie sie durch großtechnische Herstellung bedingt sind, zugegen sind.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens wird aus den beiden Komponenten bei den erforderlichen Temperaturen ein homogenes Gemisch hergestellt. Dies kann auf die Weise geschehen, daß man die inerte Flüssigkeit mit dem zerkleinerten Polymer mischt und auf entsprechende Temperaturen erhitzt, wobei für eine entsprechende Durchmischung gesorgt wird.

Ein weiteres geeignetes Verfahren ist, daß man die beiden Komponenten getrennt auf die erforderliche Temperatur bringt.

und die beiden Komponenten in dem gewünschten Mengenverhältnis erst kurz vor dem Extrudieren kontinuierlich miteinander vermischt. Dieses Vermischen kann in einem Stiftmischer stattfinden, der zweckmäßig zwischen den Dosierpumpen für die einzelnen Komponenten und der Spinnpumpe angeordnet ist. Eine anschließende Homogenisierung kann empfehlenswert sein.

Vielfach empfiehlt es sich, das homogene Gemisch durch Anlegen eines geeigneten Vakuums vor dem Extrudieren zu entlüften.

Das Verhältnis von Polymer zu inerter Flüssigkeit in der Spinnmasse kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Mittels Einstellen des Verhältnisses Polymer zu inerter Flüssigkeit kann in großem Maße das Porenvolumen im Inneren und auch die Oberflächenstruktur wie die Zahl der offenen Poren auf den Flächen des erhaltenen Hohlfadens gesteuert werden. Dadurch lassen sich für die verschiedensten Verwendungszwecke geeignete Hohlfäden gewinnen.

Im allgemeinen genügt es, wenn die Temperatur des homogenen Gemisches vor dem Extrudieren nur wenige Grad über der kritischen Temperatur bzw. oberhalb der Entmischungstemperatur entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung liegt.

Durch Vergrößerung der Differenz zwischen der Temperatur des homogenen zu extrudierenden Gemisches und der Entmischungstemperatur lassen sich jedoch auch interessante Effekte hinsichtlich der Struktur der gewonnenen Fäden erzielen.

Die homogene Spinnmasse wird sodann in ein Bad extrudiert, das die inerte Flüssigkeit des extrudierten Komponentengemisches enthält und eine Temperatur unterhalb der Entmischungstemperatur besitzt. Vorzugsweise besteht das Bad vollständig oder zum größten Teil aus der inerten Flüssigkeit, die auch in dem

extrudierten Gemisch vorhanden ist. Die Temperatur des Bades liegt unterhalb der Entmischungstemperatur des verwendeten binären Gemisches, d.h. unterhalb der Temperatur, oberhalb der die beiden Komponenten völlig homogen miteinander mischbar sind. Vorzugsweise liegt die Temperatur des Bades mindestens 100°C unterhalb der Entmischungstemperatur des verwendeten Gemisches.

Die Temperatur kann auch bereits so niedrig sein, daß man sich entsprechend dem für das binäre System geltenden Zustandsdiagramm bereits in dem Bereich bewegt, in dem eine feste Phase auftritt.

Ist die Temperatur des Bades so hoch, daß man sich noch im flüssigen 2-Phasenbereich bewegt, so ist es erforderlich, die entstehende Fadenstruktur alsbald zu verfestigen, was dadurch geschehen kann, daß man nach einer bestimmten Strecke innerhalb des Bades die Temperatur entsprechend herabsetzt.

Wichtig ist, daß das extrudierte Gemisch, bevor es in das Bad eindringt, noch einphasig ist, d.h. daß im wesentlichen noch keine Entmischung in zwei Phasen gegeben ist.

Es hat sich vorteilhaft erwiesen, wenn in bestimmten Fällen dem Bad ein Spinnrohr vorgeschaltet ist, das ebenfalls mit der Badflüssigkeit gefüllt ist und das in das Spinnbad eintaucht. Das Spinnrohr kann an seiner Eintrittsöffnung einen üblichen Spinntrichter aufweisen, an seinem unteren Ende kann das Rohr gekrümmt sein, um das Abziehen des Fadens durch das Bad zu erleichtern.

Das Füllen des Spinnrohrs kann über ein das Spinnrohr umgebendes Niveaugefäß durch Überlauf in das Spinnrohr erfolgen;

zur vollständigen Füllung und Einhaltung des Niveaus im Spinnrohr ist es notwendig, diesem Niveaugefäß mehr Badflüssigkeit aus einem Hauptreservoir zuzuführen, als durch das Spinnrohr abfließt; die überschüssige Badmenge kann durch einen zweiten Überlauf am Niveaugefäß in das Hauptreservoir zurückgeführt werden. Hauptreservoir und Niveaugefäß können thermostatisiert werden.

Der Faden kann, nachdem er aus dem Spinnbad gelangt ist, mit einem entsprechenden Extraktionsmittel ausgewaschen werden. Zum Extrahieren sind eine Reihe von Lösungsmitteln wie beispielsweise Aceton, Cyclohexan, Äthanol u.ä. sowie Gemische derartiger Flüssigkeiten geeignet.

In einigen Fällen ist es nicht erforderlich, den Faden auszuwaschen, insbesondere dann, wenn die verwendete inerte Flüssigkeit selbst dem Faden für das spätere Einsatzgebiet bestimmte zusätzliche Eigenschaften verleihen oder selbst eine Funktion ausüben soll. So können zum Beispiel Flüssigkeiten verwendet werden, die einen antistatischen Effekt auf den Faden ausüben oder die als Schmiermittel wirken.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß für eine Reihe von Anwendungsfällen zwischen der Austrittsfläche des Extrusionswerkzeuges, d.h. der Austrittsfläche beispielsweise einer entsprechenden Hohlfadendüse und der Oberfläche des Bades ein Luftspalt eingehalten wird. Durch Variieren des Luftspaltes ist es möglich, die Struktur des erhaltenen Hohlfadens, insbesondere seine Oberfläche zu beeinflussen.

Es wurde gefunden, daß durch Verlängerung des Luftspaltes die Zahl der offenen Poren in der Oberfläche reduziert, durch Verkürzung desselben erhöht werden kann; auch nimmt der Durchmesser der Poren mit wachsendem Luftspalt ab.

Der Luftspalt kann beheizt werden, vzw. auf eine Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur des extrudierten Gemisches.

Im allgemeinen ist der Luftspalt mindestens etwa 1 mm breit und kann je nach den Arbeitsbedingungen eine Länge bis etwa 10 cm annehmen. Wichtig ist, daß im Luftspalt vor Eintritt in das Bad noch keine, oder wenigstens keine merkliche Entmischung in zwei flüssige Phasen auftritt, dies kann wie gesagt durch die Kürze der Wegstrecke oder durch Heizen gesteuert werden, es ist aber auch möglich, durch Erhöhen der Austrittsgeschwindigkeit an der Düse einer vorzeitigen Entmischung entgegenzuwirken.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird jedoch das homogene Gemisch unmittelbar in das Bad extrudiert, wobei auf der Oberfläche offene Poren mit maximalem Durchmesser entstehen.

Die erhaltenen Hohlfäden lassen sich besonders gut als Filter verwenden. Sie können vor allem bei der Mikrofiltration verwendet werden. Besonders geeignet sind die Fäden für den medizinischen Bereich, wo sie z.B. wegen ihrer Selektivität zum Abtrennen von Bakterien, bei der Filtration von Blut z.B. zum Abtrennen von Blutblättchen eingesetzt werden können. Sehr geeignet sind sie auch als Oxygenatoren, wo Sauerstoff durch das Innere der Hohlfäden fließt, während das Äußere von Blut umspült wird.

Für eine Reihe von Einsatzzwecken können die Hohlfäden auch als Membranträger verwendet werden. Aufgrund ihrer hervorragenden ebenen Oberflächenstruktur mit offenen Poren lassen sie sich nämlich außerordentlich gut mit einer fest haftenden dünnen Schicht eines als Membran fungierenden Materials über-

ziehen, was häufig durch Beschichten oder Besprühen mit entsprechenden filmbildenden Lösungen geschieht. Wegen ihrer hervorragenden Oberflächeneigenschaften haftet nämlich die dabei entstehende Membranschicht auf den Hohlfäden nicht nur sehr gut, sondern die Beschichtungslösung läßt sich, ohne daß es zu einem Durchdringen oder gar Durchtropfen der Lösung in das Innere des Hohlfadens kommt, sehr gleichmäßig als dünne Haut aufbringen, so daß sehr wirksame Membranen für die verschiedensten Einsatzgebiete hergestellt werden können.

Aufgrund ihrer besonderen Oberflächenstruktur und der Struktur im Inneren der Hohlfäden sind sie auch hervorragend geeignet als Substrat für bestimmte Substanzen. So können die Fäden mit antistatischen Mitteln getränkt werden, die bereits beim Spinnprozeß als inerte Flüssigkeit zum Einsatz gelangen oder es kann erst zu einem späteren Zeitpunkt, nach Herstellung des Fadens, durch Behandeln z.B. durch Tränken das Mittel in die Fadenstruktur eingebracht werden. Es ist auch möglich, die Wirksubstanz in den inneren durchgehenden Hohlraum des Fadens einzubringen.

Auf diese Weise können Körper mit Langzeitwirkung erhalten werden, die langsam den aufgenommenen Wirkstoff wieder abgeben. Umgekehrt können die Hohlfäden auch zur Adsorption von Stoffen dienen.

Gemäß der Erfindung sind Hohlfäden innerhalb eines großen Dimensionsbereiches zugänglich. So können Außendurchmesser bis zu mehreren Millimetern erreicht werden, die Wandstärken sind ebenfalls weitgehend variierbar und können z.B. zwischen 20 Mikron und etwa 1 bis 2 Millimeter liegen.

Die Poren in den erfindungsgemäßen Hohlfäden können die verschiedensten Formen aufweisen. So können sie rundlich oder länglich sein und stehen miteinander in Verbindung, z.T. durch kleine verbindende Hohlräume, z.T. dadurch, daß sie direkt einander übergehen. Selbst bei Hohlfäden, die aus Gemischen mit einem Gehalt von nur etwa 30 % Polymer erhalten worden sind, kann das Polymer noch die Matrix sein, in der die einzelnen Poren verteilt sind und noch mehr oder weniger diskrete, aber miteinander verbundene Hohlräume bilden. Umgekehrt können auch Strukturen entstehen, in denen die Hohlräume ähnlich wie bei Vliesen die Matrix bilden und die Polymersubstanz quasi fibrillenartig angeordnet ist. Die Übergänge dieser beiden Strukturen sind fließend und kommen z.T. gemischt vor; die Strukturformen können auch durch weitere Verfahrensparameter wie Abzugsgeschwindigkeit, Abkühlungsgeschwindigkeit, Verzug unterhalb der Düse beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäßen Hohlfäden zeichnen vor allem auch durch eine große Permeabilität gegenüber Gasen wie Stickstoff oder Luft aus. Die Permeabilität kann durch den sogenannten Permeabilitätskoeffizienten K angegeben werden, wie er in dem Buch *Flow of Fluids through Porous Materials* von R.E. Collins erschienen bei Reinhold Publishing Corp., New York 1961, Seite 10 näher erörtert wird. K ist definiert als

$$K = \frac{Q \cdot \eta}{A(\Delta P/h)}, \text{ wobei } Q \text{ der Volumenstrom in der Zeiteinheit}$$

(z.B. m^3/s), η die Viskosität des strömenden Mediums ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), A die mittlere Fläche, durch die das Gas austritt, ΔP die Druckdifferenz (Pa) und h die Wandstärke der Fäden ist.

Der Permeabilitätskoeffizient der erfindungsgemäßen Hohlfäden beträgt mindestens $10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$, vorzugsweise mindestens

$22 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$, es können Werte über $100 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ erreicht werden.

Die Messung des Koeffizienten erfolgte auf folgende Weise: 31 cm lange Hohlfäden werden mit Hilfe einer aushärtbaren Polyurethanmasse in zwei 5 cm lange PVC-Schläuche eingebettet. Nachdem das Polyurethan ausgehärtet ist, wird ein PVC-Schlauch angeschnitten, und die freiliegenden Öffnungen werden über eine Zuführung mit einer Stickstoff-Flasche verbunden, das Ende des anderen Schlauches wird mit einem Stopfen dicht verschlossen. Mit Hilfe eines Strömungsmessers wird die durch die Fäden austretende Luft gemessen.

Bei Hohlfäden gemäß der Erfindung, die aus einer Mischung von 30 Gewichtsprozent Polypropylen und 70 Gew. % NN-Bis-(2-hydroxyäthyl)hexadecylamin und Einhalten eines Luftspalts zwischen Düse und Bad hergestellt wurden, konnten folgende Werte gefunden werden:

K (10^{-12} cm^2)	Luftspalt (mm)
99	3
22	20

Die Hohlfäden können auch als Isoliermittel und auf textilen Anwendungsgebieten zum Einsatz gelangen.

Eine geeignete Vorrichtung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hohlfäden wird in Figur 1 näher erläutert.

1 ist ein thermostatisierbarer Behälter, von dem die inerte Flüssigkeit über eine Doppelkolbenpumpe 3 und einen weiteren Erhitzer 4 in den Mischer 8 dosiert wird. Der Erhitzer 2 dient zur Vorwärmung. Aus dem Schnitzelbehälter 5 gelangt über einen Extruder 6 und eine Zahnradpumpe 7 Polypropylen

in den Mischer 8, von dem über eine Zahnradpumpe 9 eine Hohlfadendüse 10 gespeist wird, die über ein Rotamesser 17 mit der erforderlichen Menge Stickstoff versorgt wird. Die austretende Masse gelangt über einen Luftspalt in ein mit einem Spinntrichter 11 versehenes Spinnrohr 12, das über ein Niveaugefäß 13 vom Hauptreservoir 14 mit inerter Flüssigkeit versorgt wird. Das Spinnrohr weist an seinem unteren Ende eine Krümmung auf, die Fäden werden nach Verlassen des Bades 15 zur Aufwicklung 16 geleitet.

Die Erfindung wird durch folgendes Beispiel näher erläutert:

Beispiel

In einem Extruder wird bei Heizungstemperaturen von 260 - 280°C Polypropylen eines Schmelzindex 1,5 g/10 Min aufgeschmolzen und über eine Zahnradpumpe in einem gut wirksamen Stiftmischer eindosiert.

Gleichzeitig wird NN-Bis-(hydroxyäthyl)hexadecylamin mittels einer Doppelkolbenpumpe, über einen Durchlauferhitzer auf 135°C vorgewärmt, mittels einer gesonderten Leitung ebenfalls in den Mischer eindosiert.

Das Mischungsverhältnis von Polypropylen : Amin beträgt dabei 30 : 70. Die Mischerdrehzahl ist auf 400 u/min eingestellt.

Nach Passage des Mixers werden die beiden homogen gewordenen Substanzen durch eine Zahnradpumpe mit einer Menge von 15 g/min in eine Hohlfadendüse mit einem lichten \varnothing von 2000 μ m und einem freien Ringspalt von 400 μ m gepreßt. Durch Zugabe von 4 l/h Stickstoff in die Gaskapillare der Düse wird die Bildung des Hohlfadens erreicht.

Der austretende schmelzflüssige Faden taucht nach einer freien Fallstrecke von 3 mm in den mit Amin als Fällbad gefüllten Spinntrichter ein, fließt mit dem Fällmittel durch das anschließende Spinnrohr von 8 mm \varnothing und 400 mm Länge und wird nach Passage eines anschließenden Spinnbades von 1 m Länge mit 7 m/min auf einem Spulaggregat aufgewickelt.

Der erhaltene Hohlfa den wird mit Alkohol extrahiert und von Amin befreit.

Der Hohlfa den hat einen \varnothing von 2200 μm und ein Lumen von 1400 μm .

2833493

- 21 -

Nummer:

Int. Cl. 2:

Anmeldetag:

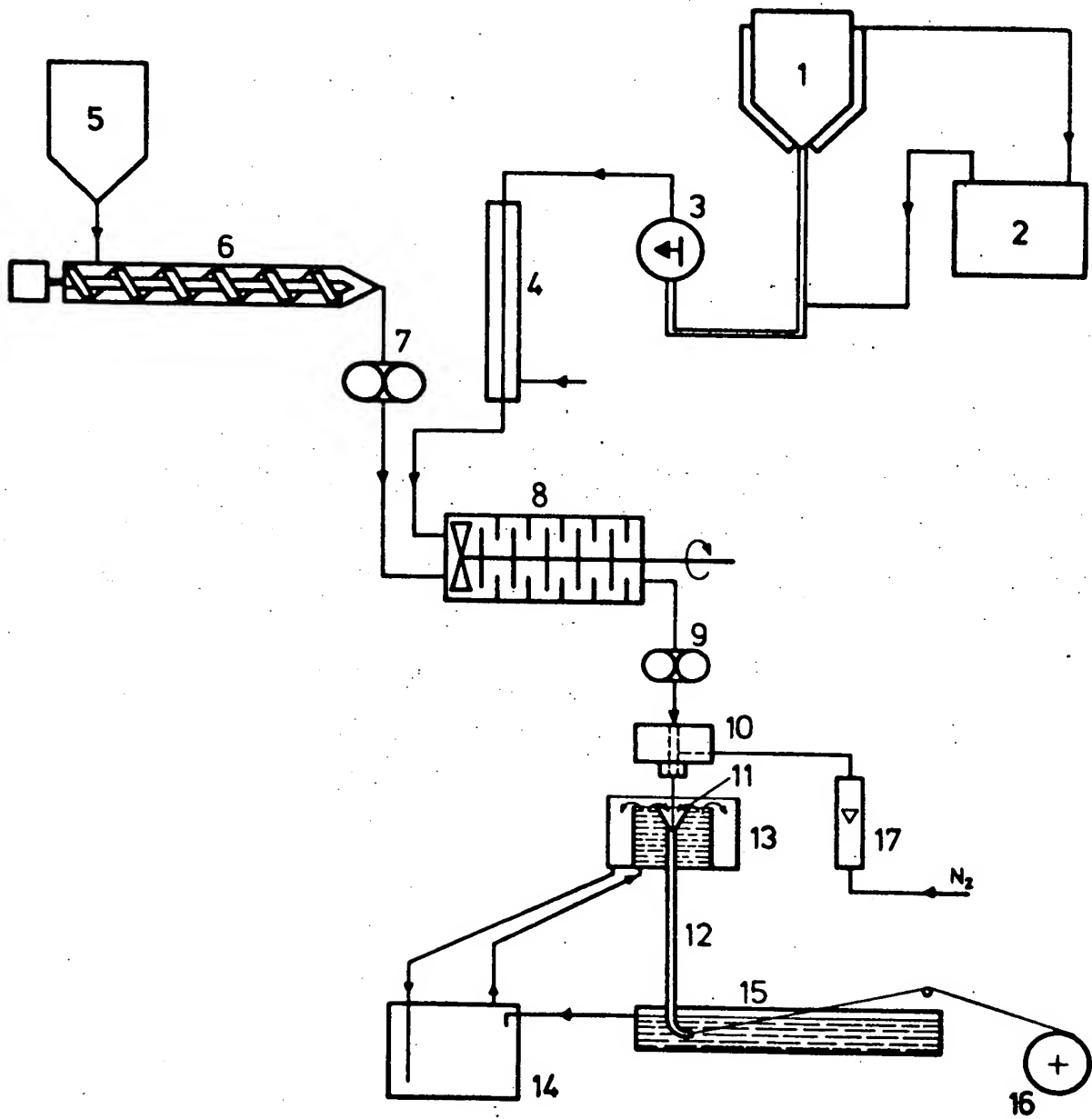
Offenlegungstag:

28 33 493

D 01 D 5/24

31. Juli 1978

7. Februar 1980



909886/0537

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)